

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08K 3/08, B32B 27/20 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/10174 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1993 (27.05.93) | | |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02546 | | (74) Anwalt: MÜNCH, Volker; BASF Lacke + Farben AG, Patentabteilung, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). | | | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1992 (06.11.92) | | (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). | | | |
| (30) Prioritätsdaten: P 41 37 139.9 12. November 1991 (12.11.91) DE | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i> | | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Glasuritstraße 1, Postfach 61 23, D-4400 Münster (DE). | | | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRAUSE, Siegfried [DE/DE]; Auf der Woort 19, D-4400 Münster (DE). KIRIAZIS, Leonidas [DE/DE]; Scharnhorststraße 49 a, D-4400 Münster (DE). | | | | | |
| (54) Title: THERMOPLASTIC SHEET CONTAINING INORGANIC FILLERS, METAL/PLASTIC COMPOSITES CONTAINING INORGANIC FILLERS, AND METHODS OF PRODUCING THE SHEET AND COMPOSITES | | | | | |
| (54) Bezeichnung: ANORGANISCHE FÜLLSTOFFE ENTHALTENDE THERMOPLASTISCHE KUNSTSTOFFFOLIE, ANORGANISCHE FÜLLSTOFFE ENTHALTENDER METALL-KUNSTSTOFF-VERBUND SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG | | | | | |
| (57) Abstract The invention concerns a thermoplastic sheet containing at least 0.1 % by wt., preferably 0.5 to 6 % by wt., relative to the total weight of the plastic/filler mixture, of one or more metal powders selected from the group comprising aluminium powder, magnesium powder, zinc powder and manganese powder. The invention also concerns metal/plastic composites containing these metal powders and methods of producing the thermoplastic sheet and metal/plastic composites. The sheet and composites are suitable for use in the manufacture of packing containers. | | | | | |
| (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Kunststofffolien, die mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthalten. Die Erfindung betrifft ebenfalls Metall-Kunststoff-Verbunde, die diese Metallpulver enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Kunststofffolien und der Metall-Kunststoff-Verbunde. Die Kunststofffolien und die Metall-Kunststoff-Verbunde werden zur Herstellung von Verpackungsbehältern verwendet. | | | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FR | Frankreich | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | GA | Gabon | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GB | Vereinigtes Königreich | NL | Niederlande |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NO | Norwegen |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NZ | Neuseeland |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | PL | Polen |
| BJ | Benin | IE | Irland | PT | Portugal |
| BR | Brasilien | IT | Italien | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | JP | Japan | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KR | Republik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KZ | Kasachstan | SK | Slowakischen Republik |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SU | Soviet Union |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CZ | Tschechischen Republik | MC | Mongaco | TG | Togo |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | UA | Ukraine |
| DK | Dänemark | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |
| FI | Finnland | | | | |

1

1

5

10 Anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische Kunststofffolie, anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund sowie Verfahren zur Herstellung

15 Die vorliegende Erfindung betrifft anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische Kunststofffolien sowie anorganische Füllstoffe enthaltende Metall-Kunststoff-Verbunde sowie Verfahren zu deren Herstellung.

20 Zur Herstellung einer Dose oder eines Verschlusses für den Einsatz als Verpackungsmaterial, insbesondere für die Verpackung von Lebensmitteln, werden Bleche aus Weißblech, chromatisiertem Stahl wie ECCS (electro-lytic chromium-coated steel) und Aluminium in Tafel- oder Bandform beschichtet. Die Lackschicht wirkt als Schutzschicht, um das Metall vor dem Angriff des Füllgutes und daraus resultierender Korrosion einerseits zu schützen und um andererseits eine Beeinflus-
25 sungen des Füllgutes durch Korrosionsprodukte des Metall-
les zu verhindern. Selbstverständlich darf es auch durch die Lackschicht selbst, etwa durch herausge-
löste Lackbestandteile, zu keiner Beeinflussung bzw.
30 Beeinträchtigung des Füllgutes kommen, weder bei der

35

1

im Anschluß an die Abfüllung durchgeführte Sterilisierung des Füllgutes noch bei der anschließenden Lagerung der verpackten Güter, insbesondere Lebensmittel.

5

Weiterhin müssen die Lacke derart aufgebaut sein, daß sie den bei der Weiterverarbeitung der beschichteten Bleche zu Dosen oder Verschlüssen auftretenden mechanischen Beanspruchungen, etwa beim Verformen, Stanzen, Bördeln, Sicken u.ä., standhalten.

10

Als vorteilhaftes Verfahren für die Beschichtung von Blechen, die insbesondere zur Herstellung von Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden, hat sich die Folienbeschichtung von Metallblechen erwiesen. So ist beispielsweise in der DE-OS 3128641 ein Verfahren zur Herstellung von Laminaten für Lebensmittelverpackungen beschrieben, bei dem das Metallblech und ein thermoplastischer Harzfilm zusammen mit einem zwischen diesen Schichten angeordneten Klebstoff auf Basis eines carboxylgruppenhaltigen Polyolefins auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Klebstoffes aufgeheizt und dann unter Anwendung von Druck zusammen abgekühlt werden, wodurch der Metall-Kunststoff-Verbund hergestellt wird.

15

20

25

Weiterhin sind auch aus der DE-OS 2912023, der GB-A-2027391 und der EP-B-31701 Lamine und aus diesen Laminaten hergestellte Lebensmittelverpackungsbehälter, insbesondere Beutel, bekannt.

30

Aus der EP-A-4633 sind opake Folien aus thermoplastischem, organischem Kunststoff bekannt, die durch biaxiales Strecken orientiert sind und 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des polymeren Kunststoffs, anorganische Teilchen, wie z.B. Titandioxid, Calciumcarbonat und Siliciumdioxid, enthalten. Die anorganischen Teilchen führen zu dem opaken Aussehen der Kunststofffolien.

1

Die EP-A-199 228 schließlich betrifft Verbundfolien, die zwei mit Klebstoff verbundene Kunststofffilme enthalten, wobei mindestens einer der beiden Filme an seiner Innenfläche mit einer Metallschicht versehen ist und wobei einer der beiden Kunststofffilme ein opakes Aussehen hat durch Mikrohohlräume im Film, die durch anorganische Füllstoffe, wie Sulfate, Carbonate, Silicate, Oxide gebildet werden. Die Verbundfolie wird empfohlen zur Verpackung von oxidationsempfindlichen Lebens- und Genußmitteln. Der opake Kunststofffilm, der im wesentlichen aus Kunststoff als Hauptkomponente und Füllstoff besteht, wird biaxial gestreckt. Der transparente Kunststofffilm wird ebenfalls bevorzugt gestreckt.

Diese Kunststofffolien haben in nicht-biaxial-gestrecktem Zustand schlechte Barriere-Eigenschaften, d.h. die Kunststofffolien sind Wasserdampf-, Säure- und allgemein gasdurchlässig. Bei der Sterilisation von Konservendosen treten infolgedessen unerwünschte Korrosionserscheinungen auf, z.B. sichtbare Metallsulfidbildung an der Dose.

25

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand darin, Kunststofffolien zu entwickeln, die zur Verpackung von oxidationsempfindlichen Lebensmitteln geeignet sind und die nicht unbedingt biaxial gestreckt werden müssen, um gute Barriere-Eigenschaften zu erreichen. Aus diesen Kunststofffolien sollten sich Metall-Kunststoff-Verbunde herstellen lassen, die ebenfalls ausgezeichnete Barriere-Eigenschaften aufweisen sollten, vor allem hinsichtlich UV-Durchlässigkeit, Wasserdampf-Durchlässigkeit und Gasdurchlässigkeit sowie insbesondere Sulfiddurchlässigkeit.

1 Die Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch eine anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische Kunststofffolie, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Folie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5

5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.

10 Die erfindungsgemäß verwendeten thermoplastischen Kunststoffe umfassen Polyolefine, Polyamide, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethane und Polycarbonate jeweils in Form einer Folie oder eines Films. Sie umfassen auch zusammenge- setzte Folien und Filme (Verbundfolie und -filme), die beispielsweise erhalten werden durch gemeinsames Extrudieren von mindestens zwei der obengenannten Po- lymeren. Die bevorzugte thermoplastische Folie oder

15 20 25 30 35

der bevorzugte thermoplastische Film umfaßt bevorzugt eine Folie oder einen Film aus einem Polyolefin, Poly- ester oder Polyamid. Derartige Folien und Filme sind bekannt und in einer Vielzahl auf dem Markt erhält- lich.

Derartige Polyolefinfolien werden nach bekannten Ver- fahren (Blasverfahren, Chill-roll Verfahren etc.) aus Granulaten von Homopolymeren des Ethylens und Propy- lens sowie Copolymeren gefertigt. Zu nennen sind Poly- ethylen niedriger Dichte (PE-LD), mittlerer Dichte (PE-MD), hoher Dichte (PE-HD), linear low und linear very low density Polyethylen (PE-LLD, PE-VLD), Polypro- pylen, dessen Copolymeren mit Ethylen sowie die Copoly- meren des Ethylens mit einem oder mehreren Comonomo- ren aus den Gruppen der Vinylester, Vinylalkylether, ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen, Anhydriden und Estern.

1 Diese Polyolefine sind beispielsweise unter den folgenden Markennamen im Handel erhältlich:
Escorene®, Lupolen®, Lotader®, Lacqtene®, Orevac®,
5 Lucalen®, Dowlex®, Primacor®, Surlyn®, Admer®,
Novatec®, Sclair®, Stamylan® u.a.

10 Beispiele für als thermoplastische Kunststoffe geeignete Polyamide sind Polyamid 6 (Polyamid hergestellt aus ϵ -Aminocapronsäure), Polyamid 6,6 (Polyamid hergestellt aus Hexamethylendiamin und Sebacinsäure), Polyamid 66,6 (Mischpolyamid, das aus Polyamid 6 und Polyamid 6,6 besteht), Polyamid 11 (Polyamid hergestellt aus ω -Aminoundecansäure) und Polyamid 12 (Polyamid hergestellt aus ω -Aminolaurinsäure oder aus Lauryllactam). Beispiele für Handelsprodukte sind Grilon®, Sniamic®, und Ultramid®.

20 Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Polyethylen-terephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Ethylen- und Butylen-glykol. Geeignet sind aber auch andere Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure und verschiedener Polyole wie z.B. Polyethylen-glykol und Polytetramethylenglykole unterschiedlichen 25 Polymerisationsgrades.

Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind Hostaphan®, Melinex®, Hostadur® und Ultradur®.

30 Ein Beispiel für ein geeignetes Handelsprodukt auf Polyurethanbasis ist Elastolane® der Firma BASF AG.

35 Die thermoplastischen Kunststofffolien enthalten anmelzungsgemäß mindestens 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füll-

1

stoff, der metallischen Pulver. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 bis 6 Gew.-% Metallpulver, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff. Je nach Anwendungszweck können auch Gehalte von mehr als 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und metallischem Füllstoff, sinnvoll sein. Im allgemeinen reichen jedoch Gehalte bis 6 Gew.-% aus.

10

Bevorzugt wird als metallisches Pulver Aluminiumpulver eingesetzt. Das Aluminiumpulver ist beispielsweise erhältlich unter der Bezeichnung "Aluminiumpulver Glanzschliff Lotos Vollton" (Eckart-Werke). Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße des Aluminiumpulvers sowie der anderen Metallpulver im Bereich von 5 bis 20 μ m, jedoch sind auch Abweichungen möglich.

20

Die Kunststofffolien können auch zweckmäßige Additive, wie Gleitmittel, Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Antistatica, Antiblockmittel und dergleichen in einer jeweils wirksamen Menge enthalten.

25

Die Erfindung betrifft auch das Verfahren zur Herstellung der die Metallpulver enthaltenden thermoplastischen Kunststofffolien. Dabei wird der thermoplastische Kunststoff mit dem Metallpulver vermischt und zu einer Kunststofffolie extrudiert. Die Extrusion von Kunststoffen ist ein wohlbekanntes Verfahren. Bei den Arbeiten mit den Metallpulvern ist Sorgfalt geboten hinsichtlich der bestehenden Explosionsgefahren. Es ist vorteilhaft, das Metallpulver durch Seitenbeschickung des Extruders in die Kunststoffsenschmelze einzuführen. Je nach der Menge an eingesetztem Metallpulver ist es aus Sicherheitsgründen ratsam, eine Entgasung des Extruders vorzunehmen. Vorzugsweise werden

1 Doppelschneckenextruder verwendet. Es ist bevorzugt,
eine mehrstufige Extrusion zur Herstellung der Kunst-
stofffolien durchzuführen, wobei in der ersten Extru-
sionsstufe das Metallpulver zusammen mit einem Teil
5 des Kunststoffs unter Herstellung einer Folie mit ei-
nem hohen Metallpulveranteil extrudiert wird und in
der zweiten Stufe das aus der Folie erhaltene Granu-
lat mit weiterem thermoplastischen Kunststoff extru-
diert wird. Auf diese Weise wird eine bessere Homoge-
10 nisierung der Mischung aus Kunststoff und Metallpul-
ver erreicht.

Die Dicke der Metallpulver enthaltenden thermoplasti-
schen Kunststofffilme beträgt im allgemeinen 15 bis
15 200 μm , vorzugsweise 20 bis 100 μm .

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls anorgani-
sche Füllstoffe enthaltende Metall-Kunststoff-Verbun-
de, die dadurch gekennzeichnet sind, daß mit einem
20 Metallblech verbundene thermoplastische Kunststofffo-
lien mindestens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis
6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung
von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer
metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver,
25 Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver,
enthalten.

Die metallischen Pulver können aber auch in der Haft-
vermittlerschicht oder in der zwischen der Kunststoff-
30 folie und dem Metallblech angeordneten Klebeschicht
enthalten sein. So betrifft die vorliegende Erfindung
auch Metall-Kunststoff-Verbunde, die dadurch gekenn-
zeichnet sind, daß eine eine thermoplastische
Kunststofffolie mit einem Metallblech verbindende
35 Haftvermittlerschicht mindestens 0,1 Gew.-%,

1

bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Haftvermittler und Füllstoff, eines oder mehrerer der zuvor genannten metallischen Pulver enthält. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Metall-Kunststoff-Verbunde, die dadurch gekennzeichnet sind, daß eine zwischen einem Metallblech und einer Kunststofffolie angeordnete Klebeschicht mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Füllstoff und dem Festkörpergewicht der Klebeschicht, der zuvor genannten metallischen Pulver enthält.

15

Die mittlere Teilchengröße der Metallpulver liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 20 μm . Bevorzugt wird als Metallpulver Aluminiumpulver eingesetzt. Ein geeignetes Al-Pulver ist beispielsweise unter der Bezeichnung "Aluminiumpulver Glanzschliff Lotos Vollton" erhältlich (Eckart-Werke).

20

Zur Herstellung der beschichteten Metallbleche geeignet sind Bleche einer Stärke von 0,04 bis 1 mm aus Schwarzblech, Weißblech, Aluminium und verschiedenen Eisenlegierungen, die ggf. mit einer Passivierungsschicht auf Basis von Nickel-, Chrom- und Zinkverbindungen versehen sind. Je nach Verwendungszweck sind auch Stärken von mehr als 1 mm geeignet.

30

Die erfindungsgemäß als Deckschicht verwendeten thermoplastischen Harzfolien oder -filme umfassen Polyolefine, Polyamide, Polyester, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethane und Polycarbonate jeweils in Form einer Folie oder eines Films. Sie umfassen auch zusammengesetzte Folien und Filme (Verbundfolie und -filme), die beispielsweise erhalten werden

35

1

durch gemeinsames Extrudieren von mindestens zwei der obengenannten Polymeren. Die bevorzugte thermoplastische Folie oder der bevorzugte thermoplastische Film, die (der) die innerste Schicht (dies ist die mit den Füllgütern in Kontakt stehende Schicht) der Metallverbunde darstellt, umfaßt bevorzugt eine Folie oder einen Film aus einem Polyolefin, Polyester oder Polyamid. Derartige Folien und Filme sind bekannt und in eine Vielzahl auf dem Markt erhältlich.

Derartige Polyolefinfolien werden nach bekannten Verfahren (Blasverfahren, Chill-roll Verfahren etc.) aus Granulaten von Homopolymeren des Ethylens und Propylens sowie Copolymeren gefertigt. Zu nennen sind Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD), mittlerer Dichte (PE-MD), hoher Dichte (PE-HD), linear low und linear very low density Polyethylen (PE-LLD, PE-VLD), Polypropylen, dessen Copolymeren mit Ethylen sowie die Copolymeren aus Ethylens mit einem oder mehrerer Comonomeren aus den Gruppen der Vinylester, Vinylalkyl-ether, ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, deren Salzen, Anhydriden und Estern.

Diese Polyolefine sind beispielsweise unter den folgenden Markennamen im Handel erhältlich:

Escorene[®], Lupolen[®], Lotader[®], Lacqtene[®], Orevac[®],
Lucalen[®], Dowlex[®], Primacor[®], Surlyn[®], Admer[®],
30 Novatec[®], Sclair[®], Stamylan[®] u.a.

Beispiele für als Deckschicht geeignete Polyamide sind Polyamid 6 (Polyamid hergestellt aus Σ -Aminocarbonsäure), Polyamid 6,6 (Polyamid hergestellt aus Hexamethylendiamin und Sebacinsäure), Polyamid 66,6 (Mischpolyamid, das aus Polyamid 6 und Polyamid 6,6

1 besteht), Polyamid 11 (Polyamid hergestellt aus ω -Aminoundecansäure) und Polyamid 12 (Polyamid hergestellt aus ω -Aminolaurinsäure oder aus Lauryllactam). Beispiele für Handelsprodukte sind Grilon[®],
5 Sniamid[®] und Ultramid[®].

Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat sowie Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Ethylen- und Butylen-
10 glykol. Geeignet sind aber auch andere Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure und verschiedener Polyole wie z.B. Polyethylenglykol und Polytetramethylenglykole unterschiedlichen Polymerisationsgrades.

15 Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind Hostaphan[®], Melinex[®] und Hostadur[®], Ultradur[®].

20 Als Beispiel für ein geeignetes Handelsprodukt auf Polyurethanbasis sei Elastolan[®] der Firma BASF AG genannt.

Unter Haftvermittlern sollen im Gegensatz zu Klebstoffen feste haftvermittelnde Kunststoffe verstanden werden, die zusammen mit dem thermoplastischen Kunststoff coextrudiert werden und auf der Innenseite des coextrudierten Kunststofffilms zu einer Haftvermittlerschicht ausgebildet werden.
25

30 Als Haftvermittler können sowohl Copolymeren, Terpolymeren, Propfcopolymeren und Ionomeren sein, mit der Maßgabe, daß sie Carboxyl- oder Anhydridgruppen oder Gruppen, die zu Carboxylgruppen hydrolysierbar sind, aufweisen und daß der Schmelzindex der Polymeren gemessen bei 190°C und einer Belastung von 2,16 kg zwischen 0,1 und 30 g/10 min, bevorzugt zwischen 0,2 und 35 25 g/10 min und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 20 g/10 min liegt.

1

Geeignete Co- bzw. Terpolymere sind herstellbar durch Copolymerisation von Ethylen mit α, β -ungesättigten Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, den entsprechenden Anhydriden oder den entsprechenden Estern oder Halbestern mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkoholrest wie z.B. die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester der aufgeführten Säuren. Ebenfalls einsetzbar sind auch die entsprechenden Salze der aufgeführten Carbonsäuren, etwa die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Zink- und Ammoniumsalze. Bevorzugt eingesetzt werden die Carbonsäuren und ihre Anhydride.

Weiterhin können bei der Copolymerisation noch weitere, mit Ethylen und den ungesättigten Carbonylverbindungen copolymerisierbare Monomere eingesetzt werden.

20

Geeignet sind beispielsweise Alphaolefine mit 3 bis 10 C-Atomen, Vinylacetat und Vinylpropionat.

Die Mengen der eingesetzten Monomeren werden dabei so gewählt, daß das entsprechende Polymer einen Carboxylgruppengehalt von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, aufweist und daß der Gehalt an Ethyleneinheiten im Polymer bis zu 99,9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 75 und 95 Gew.-%, beträgt.

30

Geeignete Ppropfcopolymere sind herstellbar durch Ppropfung von mindestens einem Polymeren aus der Gruppe der Polyolefine mit bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, mindestens eines Monomeren aus der Gruppe der α, β -ungesättigten Carbonsäuren, deren Anhydride, deren Estern oder Säuren in Gegenwart oder Abwesen-

35

1

heit von Peroxiden. Beispiele von geeigneten Polyole-
finen sind die bereits bei der Beschreibung der Deck-
schichten dieser Beschreibung aufgeführten Polyole-
fine. Beispiele für geeignete Carbonylverbindungen
sind die oben bei der Beschreibung der Haftvermittler
auf Copolymerbasis aufgeführten Carbonylverbindungen.

10 Die als Haftvermittlerschicht eingesetzten Ionomeren
sind herstellbar durch die bereits oben beschriebene
Copolymerisation von Ethylen und ggf. weiteren Monome-
ren mit Salzen α , β -ungesättigten Carbonsäuren oder
durch partielle Neutralisation von den bereits oben
beschriebenen carbonsäurehaltigen Co-, Ter- und
15 Ppropfpolymeren mit Salzen, Oxiden und Hydroxiden von
Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Zink
und Ammonium. Die Neutralisation kann in der Schmelze
oder in der Lösung durchgeführt werden. Die Menge an
basischer Verbindung wird dabei so gewählt, daß der
Neutralisationsgrad des Polymers zwischen 0,1 und
20 99 %, bevorzugt zwischen 0,1 und 75 % und ganz beson-
ders bevorzugt zwischen 0,1 und 40 % liegt.

25 Es kommen auch Haftvermittler auf Polyurethanbasis in
Frage.

Sowohl die Haftvermittlerschicht als auch die thermo-
plastische Kunststoffschicht können noch übliche Addi-
tive wie z.B. innere und äußere Gleitmittel, Anti-
blockmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmen-
te, Kristallisationshilfsmittel und dergleichen ent-
halten. Diese Additive werden in den für die Herstel-
lung, Verarbeitung, Konfektionierung und Anwendung
notwendigen Mengen in Form von Pulver, Puder, Perlen
30 oder einem direkt in dem entsprechenden Polymer einge-
arbeiteten Konzentrat eingesetzt. Nähere Angaben zu
35

1

den üblicherweise eingesetzten Mengen und Beispiele für geeignete Additive sind beispielsweise dem Gächter-Müller, Kunststoffadditive, Carl-Hanser Verlag zu entnehmen. Bevorzugt werden diese Additive in die thermoplastische Kunststoffschicht eingearbeitet.

Die ggf. verwendeten Klebstoffe werden vorzugsweise durch Auftragen aus Lösungen oder Dispersionen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln aufgebracht. Die Lösungen oder die Dispersionen haben in der Regel einen Klebstoffgehalt von etwa 5 bis 60 Gew.-%. Die aufgebrachte Klebstoffmenge beträgt in der Regel etwa 1 bis 10 g/m² Fläche. Besonders geeignete Klebstoffe sind die synthetischen Klebstoffe, bestehend aus thermoplastischen Harzen wie Celluloseester, Celluloseether, Alkyl- oder Acrylester, Polyamide, Polyurethane und Polyester, aus wärmehärtenden Harzen wie Epoxyharzen, Harnstoff/Formaldehydharzen, Phenol/Formaldehydharzen und Melamin-Formaldehydharzen oder aus synthetischen Kautschuken.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft auch mehrere Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Metall-Kunststoff-Verbunde.

30 35

So ist ein Herstellungsverfahren dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem Pulver extrudiert wird und die entstandene Kunststofffolie mittels einer Klebeschicht auf das Metallblech aufkaschiert wird. Weiterhin kann aber auch die Mischung aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem Pulver zusammen mit einem Haftvermittler coextrudiert werden. Bei diesem Vorgang wird auf der Innenseite des Metallpulver enthaltenden Kunststofffilms eine Haftvermittlerschicht ausgebildet. Anschließend wird die erhaltene Kunststofffolie auf ein Metallblech auflaminiert.

1 Darüber hinaus ist aber auch ein Verfahren zur Herstellung der Metall-Kunststoff-Verbunde möglich, bei dem der thermoplastische Kunststoff zusammen mit einer Mischung aus Haftvermittler und metallischem Pulver coextrudiert wird, ein Metallblech aufgeheizt wird und die Kunststoffolie auf das Metallblech auflaminiert wird.

10 Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein Herstellungsverfahren von Metall-Kunststoff-Verbunden, bei dem die durch Extrusion erhaltene Kunststoffolie mittels einer Klebeschicht, welche das Metallpulver enthält, auf das Metallblech aufkaschiert wird.

15 Die Verfahren zur Herstellung der mit einer Kunststoffolie beschichteten Metallbleche sind allgemein bekannt, so daß an dieser Stelle darauf nicht näher eingegangen werden muß.

20 Bezüglich geeigneter Klebstoffe und Haftvermittler wird auf die zuvor beschriebenen Klebstoffe und Haftvermittler verwiesen.

25 Die erfindungsgemäßen Kunststofffolien und Metall-Kunststoff-Verbunde weisen auch ohne biaxiale Orientierung der Kunststofffilme hervorragende Barriere-Eigenschaften, d.h. eine geringe Lichtdurchlässigkeit, eine geringe Wasserdampf- und Gasdurchlässigkeit auf. Sie sind daher hervorragend geeignet für die Verpackung von Lebens- und Genußmitteln, wobei sie bevorzugt zur Verpackung oxidationsempfindlicher Lebens- und Genußmittel verwendet werden.

30 Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

1 Beispiel 1

5 Polypropylen-Granulat (Novolen 3225 MCX der BASF AG) wird mit 0,1, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 und 10 Gew.-% Aluminiumpulver, bezogen auf das Gesamtgewicht von Polypropylen und Al-Pulver, vermischt (Vorsicht: Explosionsgefahr) und bei ca. 180°C Walzentemperatur (Zweiwalzengerät) aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Mischungen werden zu Folien verpreßt und mittels 10 eines 2K-Polyurethan-Klebers oder eines Haftvermittlers (Haftvermittler auf Basis mit Maleinsäureanhydrid gepropf. Polypropylen) auf Weißblech auflaminiert und zu Konservendosen oder Deckeln gestanzt.

15 Die Dicke der Folien wurde variiert und beträgt 30, 50, 100, 200 μ um.

20 Es werden mehrere Konservendosen bzw. Deckel, die ein- oder beidseitig mit Folie beschichtet sind, hergestellt und mit verschiedenen Lösungen, wie z.B. NaCl-, Essig-, NaCl- und Essig-, Milchsäure-Lösung, Tierfutter (Shappi, Sheba), Tomatenmark u.ä. gefüllt und verschlossen. Die Konservendosen werden bei 121°C 25 30 Minuten lang oder bei 130°C 1 Stunde lang sterilisiert, geöffnet und anschließend wird auf Marmorierung (Schwarzfärbung des Metalls) bzw. werden eventuell auftretende Korrosionserscheinungen untersucht.

30 Ergebnis: Bei allen Versuchen wird keine Marmorierung bzw. werden keine Korrosionserscheinungen festgestellt, während bei den entsprechenden Versuchen ohne Aluminiumpulver deutliche Marmorierungserscheinungen erkennbar sind.

35

1 Beispiel 2:

Es wird verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß das Aluminiumpulver nicht mit dem Polypropylen-Granulat vermischt wird, sondern mit Hilfe eines automatischen Pulverdosierers der Polypropylen-schmelze während der Extrusion zudosiert wird. Bei dieser Verfahrensweise ist eine Explosion ausgeschlossen. Die Ergebnisse bezüglich Marmorierung bzw. Korrosionserscheinungen entsprechen den Ergebnissen aus Beispiel 1.

15 Beispiel 3:

Es wird verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß an Stelle des Polypropylens Novolen 3225 MCX der BASF AG eine 1 : 1-Mischung aus dem Polypropylen Novolen 1100 und Novolen 1125 (beide von der Firma BASF AG) verwendet wird.

Die Ergebnisse hinsichtlich Marmorierung bzw. Korrosion entsprechen den Ergebnissen aus Beispiel 1 und 2.

25 Beispiel 4

Es werden Monofolien und aus mehreren Schichten bestehende Coexfolien hergestellt, wobei als Trägermaterial das Polyethylen Lupolen® (BASF AG), das Polypropylen Novolen® 1100 und 1125 (1 : 1; Fa. BASF AG), das Polyamid Ultramid® (BASF AG), des Polybutylente-

1 rephthalat Ultradur® B (BASF AG) sowie Mischungen bei
2 den Coexfolien eingesetzt werden. Als Haftvermittler
3 wird das unter der Handelsbezeichnung Lucalen®
4 (BASF AG) bekannte Material zusammen mit dem Trägerma-
5 terial coextrudiert. Aluminiumpulver wird in Anteilen
6 von 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0 und 8 Gew.-%, bezo-
7 gen auf das Gesamtgewicht von Trägermaterial und Alu-
8 minumpulver bzw. von Haftvermittler und Aluminiumpul-
9 ver, sowohl in die Trägerschichten als auch in die
10 Haftvermittler eingearbeitet. Die auf Weißblech aufla-
11 minierten Folien werden jeweils zu Konservendosen ge-
12 stanzt. Die Konservendosen werden mit den in Beispiel
13 genannten Lösungen gefüllt und verschlossen. Die Do-
14 sen wurden bei 121°C 30 Minuten lang oder bei 130°C 1
15 Stunde lang sterilisiert, geöffnet und auf Marmorie-
16 rung bzw. Korrosionserscheinungen untersucht.

20 Ergebnis: Bei allen Versuchen wird keine Marmorierung bzw. werden keine Korrosionserscheinungen festgestellt, während bei entsprechenden Versuchen ohne Aluminium deutliche Marmorierungserscheinungen feststellbar sind.

25

30

35

1 Patentansprüche

5 1. Anorganische Füllstoffe enthaltende thermoplastische Kunststofffolie, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststofffolie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, 10 ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.

15 2. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit einem Metallblech verbundene thermoplastische Kunststofffolie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von thermoplastischem Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer 20 Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.

25 3. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine thermoplastische Kunststofffolie mit einem Metallblech verbindende Haftvermittlerschicht mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Haftvermittler und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, 30 enthält.

- 1 4. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine zwischen einem Metallblech und einer Kunststofffolie angeordnete Klebeschicht mindestens
- 5 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Füllstoff und dem Festkörperegewicht der Klebeschicht, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
- 10
- 15 5. Thermoplastische Kunststofffolie oder Metall-Kunststoff-Verbund nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße des metallischen Pulvers im Bereich von 5 bis 20 μm liegt.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Kunststofffolie nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus dem thermoplastischen Kunststoff und dem metallischen Pulver extrudiert wird.
- 25 7. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-Verbundes nach Anspruch 2 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß entweder die Mischung aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem Pulver extrudiert wird und die erhaltene Kunststofffolie mittels einer Klebeschicht auf das Metallblech aufkaschiert wird oder die Mischung aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem Pulver zusammen mit einem Haftvermittler coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt wird und die Kunststofffolie auf das Metallblech auflaminiert wird.
- 30
- 35

- 1 8. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-
verbundes nach Anspruch 3 oder 5, dadurch
gekennzeichnet, daß ein thermoplastischer
Kunststoff zusammen mit einer Mischung aus
5 Haftvermittler und metallischem Pulver
coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt
wird und die Kunststofffolie auf das Metallblech
auflaminiert wird.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunst-
stoff-Verbundes nach Anspruch 4 oder 5, dadurch
gekennzeichnet, daß die durch Extrusion erhaltene
Kunststofffolie mittels einer das Metallpulver
enthaltenden Klebeschicht auf das Metallblech auf-
15 kaschiert wird.
- 20 10. Verwendung der thermoplastischen Kunststofffolie
noch Anspruch 1 oder 5 zur Herstellung von Ver-
packungsbehältern.
- 25 11. Verwendung der Metall-Kunststoff-Verbunde nach An-
spruch 2, 3, 4 oder 5 zur Herstellung von Ver-
packungsbehältern.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 5. April 1993 (05.04.93) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1,6 und 10 gestrichen;
weitere Ansprüche geändert und neu numeriert als Ansprüche 1-8 (3 Seiten)]

1. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine mit einem Metallblech verbundene thermoplastische Kunststofffolie mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von thermoplastischem Kunststoff und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
2. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine thermoplastische Kunststofffolie mit einem Metallblech verbindende Haftvermittlerschicht mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung von Haftvermittler und Füllstoff, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver, enthält.
3. Anorganische Füllstoffe enthaltender Metall-Kunststoff-Verbund, dadurch gekennzeichnet, daß eine zwischen einem Metallblech und einer Kunststofffolie angeordnete Klebeschicht mindestens 0,1 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-%, bezogen

auf das Gesamtgewicht der Mischung von Füllstoff und dem Festkörpergewicht der Klebeschicht, eines oder mehrerer metallischer Pulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und 5 Manganpulver, enthält.

4. Metall-Kunststoff-Verbund nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße des metallischen Pulvers im Bereich von 10 5 bis 20 μm liegt.
5. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-Verbundes nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß entweder die Mischung aus 15 thermoplastischem Kunststoff und metallischem Pulver extrudiert wird und die erhaltene Kunststofffolie mittels einer Klebeschicht auf das Metallblech aufkaschiert wird oder die Mischung aus thermoplastischem Kunststoff und metallischem 20 Pulver zusammen mit einem Haftvermittler coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt wird und die Kunststofffolie auf das Metallblech auflaminiert wird.
- 25 6. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-Verbundes nach Anspruch 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein thermoplastischer Kunststoff zusammen mit einer Mischung aus Haftvermittler und metallischem Pulver 30 coextrudiert wird, das Metallblech aufgeheizt wird und die Kunststofffolie auf das Metallblech auflaminiert wird.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung des Metall-Kunststoff-Verbundes nach Anspruch 3 oder 4, dadurch

gekennzeichnet, daß die durch Extrusion erhaltene Kunststofffolie mittels einer das Metallpulver enthaltenden Klebeschicht auf das Metallblech aufkaschiert wird.

5

8. Verwendung der Metall-Kunststoff-Verbunde nach Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von Verpackungsbehältern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁵ C08K 3/08, B32B 27/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁵ C08K B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | GB, A, 1408981 (MONSANTO LIMITED), 8 October 1975 (08.10.75), claims 1-18 | 1,5,6,10 |
| Y | --- | 2-4,7-9,11 |
| Y | EP, A2, 0199228 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 29 October 1986 (29.10.86), claims 1,9 and 10 | 2-4,7-9,11 |
| X | GB, A, 1598724 (PLM AB), 23 September 1981 (23.09.81), page 1, line 61 - page 2, line 2 | 1,6,10 |
| X | CA, A, 1043931 (DU PONT OF CANADA LIMITED), 5 December 1978 (05.12.78), claims 1 and 7 | 1,10 |
| | ----- | |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 1993 (05.02.93)

Date of mailing of the international search report

18 February 1993 (18.02.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

SA 467

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

08/01/93

International application No.

PCT/EP 92/02546

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----------|------------------|
| GB-A- 1408981 | 08/10/75 | NONE | | |
| EP-A2- 0199228 | 29/10/86 | DE-A- 3514569 | 23/10/86 | |
| | | DE-A- 3681321 | 17/10/91 | |
| GB-A- 1598724 | 23/09/81 | AT-B- 363331 | 27/07/81 | |
| | | DE-A- 2819767 | 16/11/78 | |
| | | FR-A,B- 2390344 | 08/12/78 | |
| | | JP-A- 54016282 | 06/02/79 | |
| | | NL-A- 7805170 | 15/11/78 | |
| | | SE-B- 414486 | 04/08/80 | |
| | | SE-A- 7705605 | 14/11/78 | |
| | | US-A- 4427122 | 24/01/84 | |
| CA-A- 1043931 | 05/12/78 | NONE | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02546

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC5: C08K 3/08, B32B 27/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC5: C08K B32B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WORLD PATENTS INDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | GB, A, 1408981 (MONSANTO LIMITED), 8 Oktober 1975 (08.10.75), Ansprüche 1-18 | 1,5,6,10 |
| Y | --- | 2-4,7-9,11 |
| Y | EP, A2, 0199228 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 29 Oktober 1986 (29.10.86), Ansprüche 1,9 and 10 | 2-4,7-9,11 |
| X | GB, A, 1598724 (PLM AB), 23 September 1981 (23.09.81), Seite 1, Zeile 61 - Seite 2, Zeile 2 | 1,6,10 |
| | --- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

Siehe Anhang Patentfamilie.

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere Bedeutung aufzuweisen hat
- "B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwecks Patentantrag zu läsen, durch das das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder das aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgetauscht)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine endständige Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfunderner Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfunderner Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann obhutig ist
- "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

5 Februar 1993

18.02.93

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentzaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016



Bevollmächtigter Bediensteter

Jack Hedlund

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02546

| C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | CA, A, 1043931 (DU PONT OF CANADA LIMITED), 5 Dezember 1978 (05.12.78), Ansprüche 1 and 7 | 1,10 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

08/01/93

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/02546

| Im Recherchenbericht angefertigtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung | |
|--|-------------------------------|--|---|--|--|
| GB-A- 1408981 | 08/10/75 | KEINE | | | |
| EP-A2- 0199228 | 29/10/86 | DE-A- DE-A- | 3514569 3681321 | 23/10/86 17/10/91 | |
| GB-A- 1598724 | 23/09/81 | AT-B- DE-A- FR-A,B- JP-A- NL-A- SE-B- SE-A- US-A- | 363331 2819767 2390344 54016282 7805170 414486 7705605 4427122 | 27/07/81 16/11/78 08/12/78 06/02/79 15/11/78 04/08/80 14/11/78 24/01/84 | |
| CA-A- 1043931 | 05/12/78 | KEINE | | | |